

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»

  
На правах рукописи

**Мельчаков Илья Сергеевич**

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ  
НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ**

2.6.10 Технология органических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Москва - 2025**

Работа выполнена в лаборатории 4 «Технология органических соединений» в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук».

Научный руководитель: Кандидат химических наук  
**Занавескин Леонид Николаевич**,  
заведующий сектором технологии органических соединений ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук»

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор  
**Злотский Семен Соломонович**,  
заведующий кафедрой общей, аналитической и прикладной химии ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Доктор технических наук, доцент  
**Бондалетов Владимир Григорьевич**,  
профессор отделения химической инженерии инженерной школы природных ресурсов ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет»

Защита состоится «23» июня 2025 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте [https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse\\_announcements/](https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат диссертации разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета РХТУ.2.6.01,  
к.х.н.



Воронов М.С.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы** Нефтеполимерные смолы — низкомолекулярные термопластичные полимеры, получаемые олигомеризацией продуктов пиролиза нефтепродуктов и являющиеся составной частью более широкого класса материалов — углеводородных смол. В зависимости от состава исходного сырья и условий синтеза нефтеполимерные смолы могут быть твердыми, жидкими или вязкими веществами от светло-желтого до коричневого цвета с температурой размягчения от 40 до 160°C. Так как все типы нефтеполимерных смол не содержат полярных функциональных групп, то они обладают хорошей водостойкостью, стойкостью к воздействию кислот, щелочей и солей.

Благодаря своим уникальным свойствам нефтеполимерные смолы нашли применение в различных отраслях промышленности, прежде всего в качестве заменителей окисленных растительных масел и природных смол. В 2021 году суммарные мощности производств нефтеполимерных смол в мире превышали 2,85 млн. тонн, при этом почти 46,4% от общего количества составляли алифатические нефтеполимерные смолы C<sub>5</sub> (АНПС). Около 30% производства АНПС были использованы в строительстве, до 25% нашли применение в автомобильной промышленности при производстве шин, а до 15% - при производстве предметов личной гигиены.

В настоящее время в России нет производств алифатических нефтеполимерных смол C<sub>5</sub>. В плане мероприятий по импортозамещению в отраслях химической промышленности (приказ Минпромторга России № 4743 от 15.11.2022 г.) приведено, что Россия импортирует 100% от потребности страны в алифатических нефтеполимерных смолах.

Сырьем для производства алифатических нефтеполимерных смол является фракция C<sub>5</sub> пиролиза нефтяного сырья (пипериленовая фракция), а также побочная фракция в производстве изопрена из изопентана и углеводородов C<sub>5</sub>. В настоящее время по крайней мере три предприятия, имеющие пиролизные установки, выпускают углеводородные фракции C<sub>5</sub>, которые пригодны для синтеза алифатических НПС. Это ПАО «Нижнекамскнефтехим», ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» и ОАО «Синтез-Каучук».

Таким образом, создание отечественного производства алифатических нефтеполимерных смол с целью решения проблемы импортозамещения и обеспечения российской промышленности востребованными НПС  $C_5$  является актуальной задачей, с учетом наличия сырьевой базы для создания такого производства.

Технология получения алифатических нефтеполимерных смол  $C_5$  эксплуатируется в ряде стран, но как справедливо отмечает в своей книге R.Mildenberg, компании склонны рассматривать технические детали процессов синтеза смол как промышленные секреты, в следствии чего информация в литературе об условиях проведения синтеза и выделения НПС крайне ограниченная, и ее объем не позволяет сделать выводы об оптимальных условиях синтеза смол и о технологической схеме процесса.

**Целью работы** является изучение процессов термической, инициированной и каталитической полимеризации пипериленовой фракции нефтяного сырья, определение оптимальных условий синтеза и разработка принципиальной технологической схемы процесса получения алифатических нефтеполимерных смол  $C_5$ .

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи:**

1. Изучение процесса термической полимеризации пипериленовой фракции  $C_5$
2. Изучение процесса инициированной полимеризации пипериленовой фракции  $C_5$
3. Изучение процесса каталитической полимеризации пипериленовой фракции  $C_5$
4. Выбрать оптимальный способ и условия получения АНПС
5. Разработать принципиальную технологическую схему процесса синтеза АНПС

**Научная новизна работы**

1. Впервые изучена реакция термической полимеризации пипериленовой фракции  $C_5$  с целью получения алифатической нефтеполимерной смолы.
2. Впервые изучена реакция получения алифатической смолы методом инициированной ди-трет-бутилпероксидом полимеризации пипериленовой фракции  $C_5$ . Впервые определена величина наблюдаемой энергии активации процесса инициированной полимеризации пипериленовой фракции  $C_5$ .

3. Впервые определено влияние условий процесса каталитической полимеризации на свойства получаемой смолы с использованием комплекса Густавсона.
4. Определены оптимальные условия процесса получения твердых АНПС из пипериленовой фракции  $C_5$  на комплексе Густавсона.
5. Разработана принципиальная технологическая схема получения твердых АНПС из пипериленовой фракции  $C_5$  на катализаторе Густавсона.

#### **Теоретическая значимость**

1. Впервые изучен термический синтез алифатических нефтеполимерных смол. Научно подтверждена теория о реакционной способности димеров пиперилена, которая протекает при температуре выше  $280^\circ\text{C}$ . Экспериментально показано, что термический процесс нецелесообразно вести выше  $300^\circ\text{C}$  в виду начала протекания реакции деструкции получаемых олигомеров с образованием газовой фракцией.
2. Впервые изучен инициированный синтез получения алифатических нефтеполимерных смол с использованием инициатора ди-трет-бутилпероксида. Определены энергии активации процесса расщепления пиперилена -  $57$  кДж/моль и инициатора -  $151$  кДж/моль. Определена температура начала протекания процесса присоединения Дильса-Альдера -  $170^\circ\text{C}$ .
3. Изучены и сравнены различные условия протекания процесса каталитической полимеризации и их влияние на свойства получающейся смолы. Определено влияние влаги в реакционной смеси, влияние вида растворителя, вида катализатора на свойства получаемых смол. Показаны закономерности влияния условий реакции (температуры, времени контакта, количество растворителя) на свойства получаемых смол.
4. Предложен возможный маршрут протекания каталитической полимеризации.

#### **Практическая значимость работы:**

1. Выбран оптимальный метод синтеза твердых АНПС из пипериленовой фракции  $C_5$
2. Выбран оптимальный катализатор процесса синтеза АНПС – комплекс Густавсона при мольном соотношении реагентов  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{o-ксилол}$   $1 \cdot 0,5 \cdot 1$ .
3. Определены оптимальные условия процесса синтеза твердых АНПС с использованием комплекса Густавсона.

4. Разработана принципиальная технологическая схема синтеза твердых АНПС методом каталитической полимеризации пипериленовой фракции С<sub>5</sub>. Рассчитан материальный баланс, определены расходные коэффициенты сырья и материалов, нормы образования отходов.

#### **Методология и методы исследования**

Исходное сырье и жидкие продукты реакции анализировали на газовом хроматографе «Цвет 800» (ООО «Цвет») с пламенно-ионизационным детектором, колонка капиллярная Zebron ZB-1 длиной 100 м (Phenomenex). Газообразные продукты реакции анализировали на газовом хроматографе «Кристаллюкс-4000М» (ООО «НПФ «Мета-хром») с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP-Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl длиной 50 м (Agilent).

Характеристики получаемых смол анализировались согласно ГОСТ: цветность смолы проверялась по госту 19266-79; неопределенность полученных смол с помощью определения йодного числа по ГОСТу 2070-82, температуру размягчения определяли с помощью метода кольца и шара ГОСТ - 33402-2015. Средневесовую и среднечисловую молекулярные массы определяли с помощью гелепроникающей хроматографии на приборе Agilent 1280 Infinity II с дифференциальным рефрактометром (тетрагидрофуран х.ч. в качестве растворителя, скорость потока 0.3 мл·мин<sup>-1</sup>). Динамическую вязкость образцов смол исследовали на ротационном реометре TA Instruments DHR-2 с использованием измерительного узла конус-плоскость (диаметр конуса 25 мм, угол между конической поверхностью и плоскостью – 2°). Кривые течения образцов получали при комнатной температуре 27°C в режиме ступенчатого повышения скорости сдвига 0.0001–1000 с<sup>-1</sup>.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты экспериментальных исследований процесса получения алифатических нефтеполимерных смол термической полимеризации пипериленовой фракции С<sub>5</sub>
2. Результаты экспериментальных исследований процесса получения алифатических нефтеполимерных смол инициированной ди-трет-бутилпероксидом полимеризацией пипериленовой фракции
3. Результаты экспериментальных исследований процесса получения алифатических нефтеполимерных смол полимеризацией пипериленовой фракции с использованием комплекса Густавсона.

4. Принципиальная технологическая схема процесса получения твердых АНПС полимеризацией пипериленовой фракции  $C_5$  на катализаторе Густавсона; оптимальные условия процесса, расходные коэффициенты сырья и материалов, нормы образования отходов.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается использованием стандартных, апробированных в лабораторных и промышленных условиях, методик исследования, современных методов анализа и обработки полученных результатов.

**Апробация работы** Основные положения и результаты исследования докладывались и обсуждались на 5 всероссийских и 4 международных конференциях, в том числе на Всероссийской конференции «Актуальные проблемы и направления развития технологий органического и неорганического синтеза в условиях импортозамещения» (г. Стерлитамак, 2022 г), международной конференции «Science and technology research 2022» (г. Петрозаводск, 2022 г), всероссийской конференции «Высокие технологии и инновации в науке» (г. Санкт-Петербург, 2022 г), «IX Всероссийской конференции посвященная 55-летию Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова. Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары 2022 г), XV Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. синтез. свойства. применение» (г. Москва, 2022 г), Международной научно-практической конференции «New science research» (г. Петрозаводск 2023 г), II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии» (г. Пермь 2023 г), X Бакеевской Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты», (Тула, 2023 г), «Юбилейной конференции ИНХС им. А.В. Топчиева РАН» (г. Москва 2024 г).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, в том числе 1 статья - в издании, индексируемом в международных базах данных, 2 статьи - в рецензируемых изданиях. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 9 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

**Структура и объем диссертации** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов и списка литературных источников. Диссертационная работа изложена на 123 страницах, включающих 19 рисунков, 47 таблиц и 127 ссылок на литературные источники.

### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и поставленные задачи исследования, научная новизна и практическая значимость. Даны основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен обзор литературы, в котором приведена информация о свойствах и областях применения алифатических нефтеполимерных смол (АНПС), объемах производства и их сырьевой базе. Проанализирована информация о способах получения АНПС, даны характеристики используемых катализаторов, приведены общие технологические схемы промышленных процессов.

**Во второй главе** приведены методики проведения экспериментов, а также ГОСТ и ASTM, по которым определялись характеристики смолы, указаны методы анализа и приборы, которые были использованы при проведении исследований. Эксперименты по термической и инициированной полимеризации проводились в непрерывном режиме в автоклаве при скорости перемешивания реакционной массы более 800 оборотов в минуту. При исследовании каталитического процесса использовался стеклянный реактор с мешалкой. Нефтеполимерная смола выделялась из реакционной массы на роторно-пленочном испарителе под вакуумом при остаточном давлении 60 мм. рт. ст.

**В третьей главе** приведены экспериментальные данные по влиянию температуры, времени контакта, давления, концентрации инициатора на конверсию компонентов пипериленовой фракции  $C_5$ , выход АНПС, селективность смолы и побочных продуктов. Для процесса каталитической полимеризации пипериленовой фракции  $C_5$  приводятся экспериментальные данные по влиянию природы растворителя, влажности сырья (пипериленовой фракции и растворителей), концентрации каталитического комплекса, температуры и времени контакта на процесс синтеза.

В четвертой главе приводится обсуждение полученных результатов.

**Раздел 4.1.** посвящен исследованию процесса термической полимеризации пипериленовой фракции  $C_5$ . Синтез нефтеполимерной смолы, полученной из пипериленовой фракции, в состав которой входят в основном углеводороды с температурой кипения 40–44°C, ведут при повышенном давлении, величина которого определяется температурой процесса и количеством пиперилена и циклопентена в продуктах реакции.

Время разогрева реактора до 240°C составляло 12-14 минут, а до 320°C - 18-20 минут. Анализы реакционной массы показали, что уже во время разогрева пиперилен интенсивно вступает в реакцию димеризации и при его конверсия может достигать 55-60%. В последующий промежуток времени конверсия пиперилена в реакционной массе продолжает снижаться, что приводит к снижению парциального давления его паров над реакционной массой, и, соответственно снижению давления в реакторе.

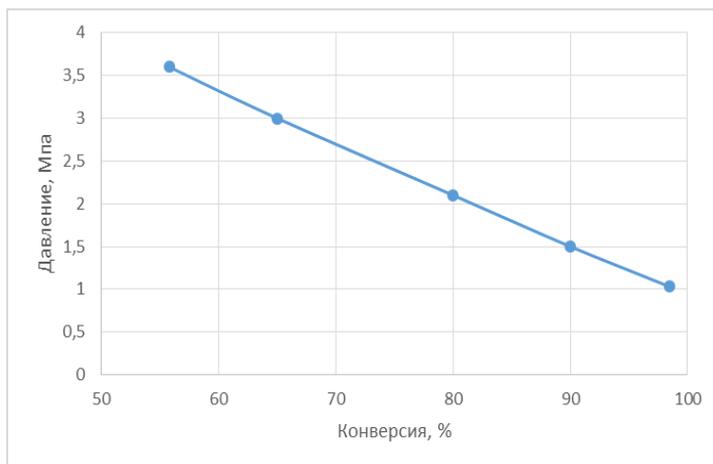


Рисунок 1 - Давление в реакторах синтеза НПС в зависимости от конверсии пиперилена при 240 °C

содержащихся в пипериленовой фракции  $C_5$ .

При термической полимеризации пипериленовой фракции  $C_5$  образуются кроме алифатической нефтеполимерной смолы еще 6 циклических соединений – димеров пиперилена: (I) – 3-метил-4-проп-1-енилциклогексен, (II) – 3-метил-5-проп-1-енилциклогексен, (III) – 5-этинил-3,4-диметилциклогексен, (IV) – 4-этинил-3,5-

Экспериментальные данные (рисунок 1) показывают практически прямолинейную зависимость давления в реакторе от конверсии пиперилена. Следует отметить, что при конверсии пиперилена, близкой к 100%, давление в реакторе определяется концентрацией не вступающих в реакцию циклопентена, алканов и других соединений,

диметилциклогексен, (V) – 3,4-диметил-1,5-циклооктадиен, (VI) – 3,6-диметил-1,5-циклооктадиен.

Эксперименты, проведенные при 240 °С показали, что при времени контакта 4 часа конверсия пиперилена составляла 96%, а затем достигала своего максимума 98,5%. При увеличении времени контакта до 8 часов, как и при времени контакта 4 часа, выход смолы практически не изменялся и составлял около 25%, а выход димеров пиперилена достигал 74%. Аналогичные эксперименты при 280°С показали, что максимальная конверсия пиперилена (более 99%) достигается за 4 часа. Как и при 240°С, так и при 280°С, увеличение времени контакта до 8 часов практически не повлияло на выход смолы и выход димеров. Однако, проведение реакции в течение 16 и 24 часов привело к увеличению выхода АНПС до 28 и 30% соответственно. Естественно, что пропорционально этому снизился выход димеров пиперилена с 69 до 67%. Увеличение температуры и времени контакта практически не влияли на изомерный состав димеров.

Полимеризация (олигомеризация) пиперилена относится к ступенчатым процессам синтеза, в которых происходит образование димеров пиперилена и их дальнейшее взаимодействие друг с другом и оставшимися мономерами пиперилена за счет взаимодействия функциональных групп с образованием циклических, разветвленных и сетчатых структур. При увеличении температуры синтеза в результате увеличения кинетической энергии молекулы пиперилена образуются первичные активные радикалы. Далее радикалы пиперилена расходуются по двум направлениям. Как следует из данных о количественном составе продуктов олигомеризации, большая часть радикалов пиперилена взаимодействует друг с другом, образуя различные димеры пиперилена, при этом происходит дезактивация активных центров и рост молекулы димера прекращается, т. е. происходит обрыв цепи. Другая часть образовавшихся радикалов присоединяется к молекулам димеров пиперилена с передачей активного центра на присоединившуюся молекулу. Образовавшийся новый радикал в свою очередь также присоединяется или к молекуле димера, или к молекуле с большей молекулярной массой, т. е. происходит рост цепи и образование более высокомолекулярных олигомеров. Результатом этого процесса является образование олигомеров пиперилена — алифатических нефтеполимерных смол.

Хотя при температуре 320°C в реакционной массе содержится минимальное количество пиперилена, выход смолы резко возрастает (до 37,5%). Причиной наблюдаемого явления является то, что при столь высокой температуре доля молекул димеров пиперилена, участвующих в зарождении цепи, существенно увеличивается.

На рисунке 2 приведена зависимость выхода АНПС в зависимости от температуры при времени контакта 2 часа. При увеличении температуры от 240 до 300°C выход смолы увеличивается всего на 9% - с 15 до 24%, в то время, как при 320°C он достигает 37,5%. При этом пиперилен в реакционной массе практически отсутствует. Такое увеличение выхода может быть получено только в том случае, если при 320°C доля молекул димеров пиперилена, участвующих в зарождении цепи, существенно увеличилась.

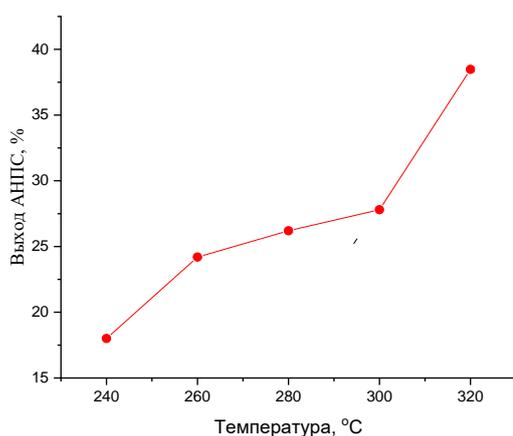


Рисунок 2 - Выход АНПС в зависимости от температуры синтеза в течении 2-х часов

Эксперименты показали, что при 320°C значительно увеличивается давление в реакторе синтеза (на 2 МПа). Такое давление не может быть создано только парами циклопентена, присутствующего в реакционной массе. Это послужило основанием для предположения, что наряду с процессом олигомеризации с повышением температуры протекают побочные реакции деструкции димеров с образованием низко молекулярных соединений. Для подтверждения сделанного предположения были проведены серии опытов по синтезу смолы из димеров пиперилена при температурах 280 и 320°C. При температуре 280°C спустя 4 ч синтеза выход смолы составил 4,23%, т.е. при этой температуре только небольшая часть димеров пиперилена участвует в процессе их радикальной олигомеризации. Увеличение

температуры до 320°C привело к увеличению выхода смолы до 29.26%, а давление в реакторе возросло с 1 до 2.4 МПа. В составе газовой фракции обнаружено присутствие метана (65.3%), этана (11%), этилена (5.9%), пропана (4.6%), ацетилен (2.3%) и других низкомолекулярных соединений, включая углеводороды C<sub>5</sub>, количество которых, как правило, не превышало 1%. Следовательно, при высокой температуре димеры пиперилена подвергаются деструкции, образуя новые радикалы, за счет которых идет процесс зарождения цепи (инициирования).

В результате синтезов методом термической полимеризации были получены светлые жидкие вязкие алифатические нефтеполимерные смолы, обладающие хорошей адгезией. Как и следовало ожидать, чем ниже температура процесса, тем выше молекулярная масса получаемых олигомеров. Средняя молекулярная масса с ростом температуры синтеза уменьшается с 15696 до 1012. Низкомолекулярные олигомеры действуют как растворители, тем самым снижая вязкость смолы с 113 до 24,7 Па·с.

**Раздел 4.2.** посвящен исследованию процесса инициированной ди-трет-бутилпероксидом полимеризации пипериленовой фракции C<sub>5</sub>. В качестве инициатора в настоящей работе был использован ди-трет-бутилпероксид - одним из самых распространенных органических пероксидов и под торговыми марками Trigonox B, Luperox DI, широко применяемый в промышленности в качестве инициатора радикальной полимеризации, например, в производствах полиэтилена, поливинилхлорида, а также как вулканизирующий агент.

Эксперименты по инициированному синтезу алифатических нефтеполимерных смол проводили в интервале температур 110–170°C в непрерывном режиме.

С целью выяснения закономерностей влияния температуры на процесс инициированной олигомеризации пипериленовой фракции C<sub>5</sub> были определены наблюдаемые энергии активации процессов разложения ди-трет-бутилпероксида и расходования пиперилена. Энергии активации процессов разложения ди-трет-бутилпероксида и олигомеризации пиперилена определяли по линеаризованным формам уравнения Аррениуса, приведенным рисунках 3 и 4.

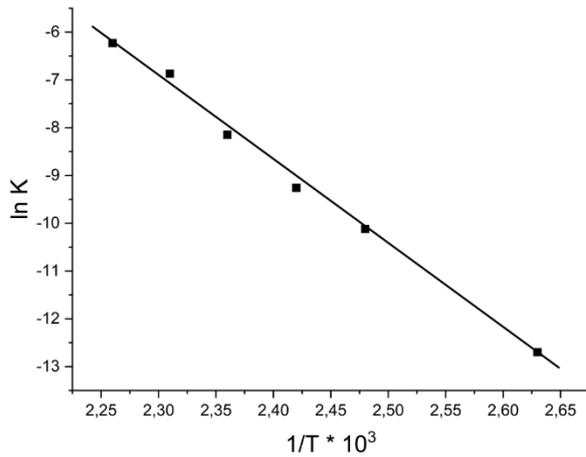


Рисунок 3 - Линеаризация уравнения Аррениуса для процесса расходования инициатора

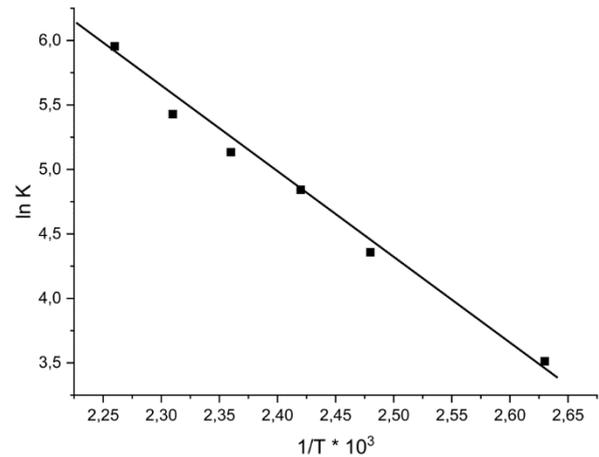


Рисунок 4 - Линеаризация уравнения Аррениуса для процесса расходования пиперилена

Расчеты показали, что энергия активации процесса расходования инициатора составляет 151 кДж/моль, а процесса расходования пиперилена – 57 кДж/моль. Учитывая, что энергия активации реакции разложения инициатора в 2,6 раза больше энергии активации процесса расходования пиперилена, при повышении температуры рост скорости процесса разложения ди-*трет*-бутилпероксида будет существенно большим, чем рост скорости расходования пиперилена, что приводит к росту скорости образования *трет*-бутоксильных радикалов и увеличению их концентрации. Это в свою очередь обеспечивает увеличение скорости роста цепи в соответствии с уравнением (1)

$$V_p = k_p \cdot [R] \cdot [M] \quad (1)$$

где  $V_p$  – скорость образования *трет*-бутоксильных радикалов;  $k_p$  – константа скорости;  $[R]$  – концентрация *трет*-бутоксильных радикалов;  $[M]$  – концентрация пиперилена.

Одновременно растет и скорость обрыва цепи в соответствии с уравнением (2)

$$V_o = k_o \cdot [R]^2, \quad (2)$$

где  $V_o$  – скорость обрыва цепи;  $k_o$  – константа скорости.

Концентрация *трет*-бутоксильных радикалов  $[R]$  входит в кинетическое уравнение (1) в первой степени, а в уравнение скорости обрыва (2) – во второй. Следовательно, при повышении температуры скорость обрыва цепи возрастает в большей степени, чем скорость роста. При этом увеличивается вероятность столкновения радикалов друг с другом или низкомолекулярными соединениями

(пипериленом). В результате молекулярная масса олигомера в целом уменьшается, увеличивается доля низкомолекулярных фракций смолы. Кроме того, возрастает доля реакций, приводящих к образованию более разветвленных молекул.

Изменение температуры при инициированной полимеризации пиперилена практически не влияет на величину йодного числа смолы, которое составляет 4.3 – 4.9 г/100 г. В то же время было показано, что с увеличением температуры молекулярная масса олигомеров в целом уменьшается и увеличивается доля низкомолекулярных фракций смолы. Независимость йодного числа от степени полимеризации может иметь место в том случае, если полученная смола включает в себя одинаковые структурные элементы.

На рисунке 5 приведены конверсия пиперилена и выходы димеров пиперилена и смолы в зависимости от температуры полимеризации при времени контакта 1 час и концентрации инициатора в исходном сырье 1,5 % масс.

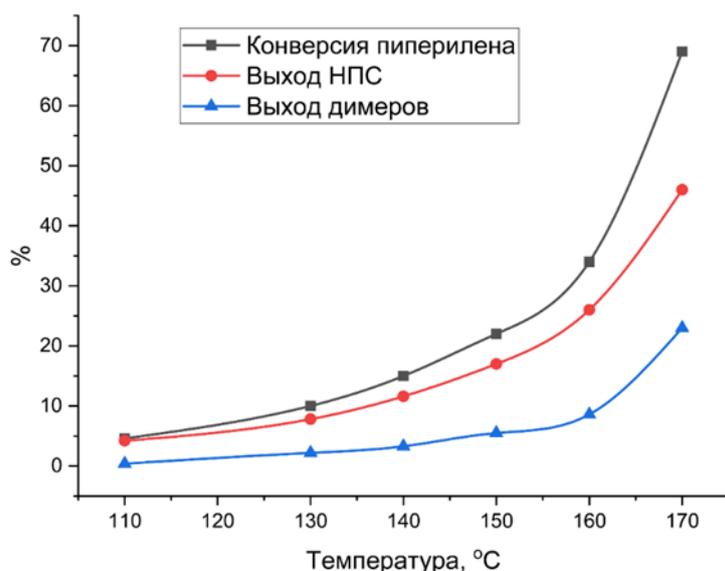


Рисунок 5 - Конверсия пиперилена и выходы димеров пиперилена и смолы в зависимости от температуры синтеза

Выше уже было отмечено, что первой стадией синтеза алифатической нефтеполимерной смолы  $C_5$  является образование димеров пиперилена. Концентрация этих соединений в реакционной массе определяется соотношением скоростей образования *трет*-бутоксильных радикалов и роста цепи полимера. В интервале температур 110 – 160°C за счет большой величины энергии активации реакции образования *трет*-бутоксильных радикалов их концентрация достаточно высокая и обеспечивает не только образование димеров пиперилена, но и их быстрое

превращение в смолу. За счет этого концентрация димеров в реакционной массе небольшая и мало зависит от температуры. Последующее увеличение температуры на  $10^\circ$  (до  $170^\circ\text{C}$ ) приводит к резкому росту выхода димеров пиперилена – более чем 2.7 раза. Экспериментально было показано, что при температуре  $170^\circ\text{C}$  достаточно интенсивно протекает процесс термического инициирования пиперилена, что в конечном счете приводит к увеличению концентрации димеров, а, следовательно, к увеличению их выхода и конверсии пиперилена.

Влияние концентрации инициатора на процесс получения АНПС изучали при  $150^\circ\text{C}$ , времени контакта 1 час, изменяя концентрацию ди-*трет*-бутилпероксида в исходной смеси от 1,5 мас.% до 3,5 мас.%. Давление в реакторе составляло 1,1 МПа. Проведенные эксперименты показали, что при времени контакта 1 час концентрация инициатора в реакционной массе в 2 раза ниже концентрации инициатора в исходной смеси. Это позволяет сделать вывод о том, что время 1 час является периодом (временем) полураспада инициатора при температуре  $150^\circ\text{C}$ . Эксперименты показали, что чем больше концентрация инициатора, тем выше скорость полимеризации и тем меньше средняя степень полимеризации или молекулярная масса смолы. Полученные зависимости определяются «правилом квадратного корня»: степень полимеризации, а, следовательно, средняя молекулярная масса полимера пропорциональна скорости роста цепи и обратно пропорциональна квадратному корню из концентрации инициатора.

Независимо от концентрации инициатора в реакционной массе в результате процесса полимеризации пипериленовой фракции были получены только жидкие алифатические нефтеполимерные смолы. Получаемая жидкая смола может найти применение в производстве клеев, компаундов, красок и т.п.

**Раздел 4.3.** посвящен исследованию процесса каталитической полимеризации пипериленовой фракции  $\text{C}_5$ . Твердые нефтеполимерные смолы получаются, как правило, при карбокатионной полимеризации нефтяных фракций  $\text{C}_5$  с использованием различных каталитических систем Фриделя-Крафтса. Основываясь на выходе смолы при эквимольных концентрациях катализаторов, экспериментально был установлен следующий ряд их эффективности:  $\text{AlCl}_3 \approx \text{AlBr}_3 > \text{эфират } \text{BF}_3 - \text{H}_2\text{O} > \text{TiCl}_4 > \text{SnCl}_4$ . На практике наиболее часто используются жидкие комплексы на основе безводного хлористого алюминия. Один из них — это

комплекс Густавсона, в состав которого входят ароматические соединения. Комплекс Густавсона готовят, используя сухой хлористый водород: в емкость загружают безводный  $AlCl_3$ , о-ксилол и при перемешивании определенное время барботируют хлористый водород. Процесс ведут при комнатной температуре до полного растворения  $AlCl_3$ . О-ксилол для приготовления комплекса должен быть сухим: содержание влаги не должно превышать 75-100 ppm. В работе использовался катализатор - комплекс Густавсона, синтезированный из безводного  $AlCl_3$ , о-ксилола и газообразного  $HCl$  при мольном соотношении  $AlCl_3$  : о-ксилол :  $HCl$  = 1 : 1 : 0,5.

АНПС, полученные с помощью комплекса Густавсона, содержат от 0,18 до 0,65% масс. органически связанного хлора. Замечено, что с увеличением влажности исходного сырья возрастает содержание органически связанного хлора в смоле. Наличие влаги в сырье приводит к гидролизу хлористого алюминия с выделением хлористого водорода. Если учесть, что хлористый алюминий является одним из самых активных катализаторов процессов гидрохлорирования олефинов, то вполне вероятно, что именно он катализирует реакцию гидрохлорирования олефиновых участков в олигомерах пиперилена.

Так как в состав комплекса Густавсона входит безводный хлористый алюминий, то вода, содержащаяся в сырье, является для него каталитическим ядом.

Дезактивация части комплекса, естественно, приводит к снижению скорости процесса образования АНПС. Эксперименты показали, что при 40°C и увеличении содержания влаги в сырье с 108 ppm до 468 ppm скорость процесса олигомеризации пипериленового сырья снизилась в 3,25 раза (рисунок 6). Следовательно, при разработке технологии процесса синтеза АНПС к влажности исходного сырья должны предъявляться достаточно жесткие требования: его влажность не должна превышать 100 ppm. Эта величина в 100 ppm является компромиссной между эффектом увеличения скорости процесса олигомеризации и затратами на более глубокую осушку сырья.

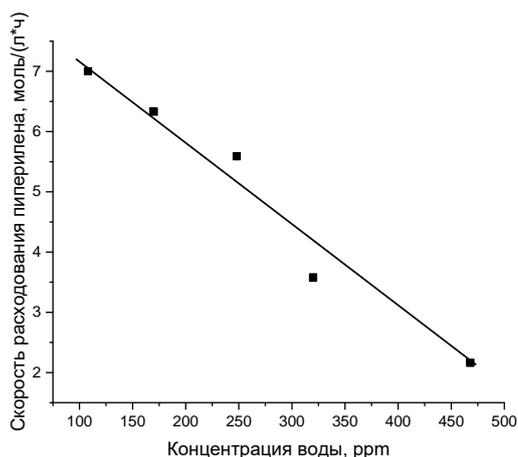


Рисунок 6 - Скорость расходования олефинов и диенов в зависимости от концентрации воды в исходном сырье

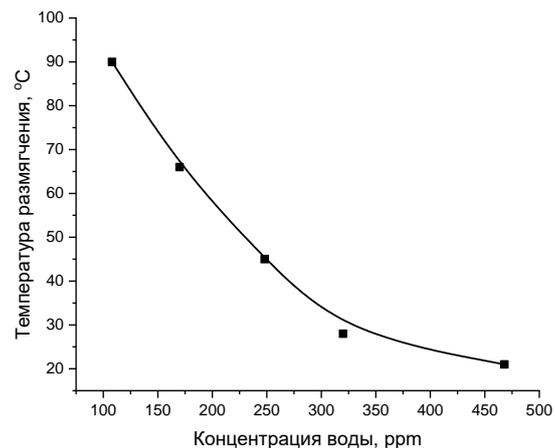


Рисунок 7 - Температура размягчения смолы в зависимости от концентрации воды в исходном сырье (время контакта 90 мин.)

Снижение содержания воды в сырье приводит к существенному увеличению температуры размягчения АНПС: при снижении содержания воды в сырье с 468 ppm до 108 ppm температура размягчения возрастает с 21 до 90°C (рисунок 7). Следовательно, только сухое сырье позволит получить твердые АНПС.

Цветность АНПС также зависит от влажности исходного сырья. Эксперименты показали, что при содержании влаги более 170 ppm получаются достаточно темные смолы. Снижение влажности сырья до 100 ppm обеспечивает получение светлых, слегка желтоватых смол, что соответствует цветности 6 по шкале Гарднера.

Среднечисловая молекулярная масса не зависит от содержания воды в сырье и остается практически на постоянном уровне 1000-1100. Изменение содержания воды в сырье практически не оказало влияния на селективность образования АНПС, которая во все изученном интервале концентраций воды превышала 96%.

При каталитической полимеризации практически всегда продуктами реакции являются твердые АНПС, а конверсия олефинов и диолефинов превышает 90%. Для обеспечения подвижности реакционной массы процесс ведут в присутствии различных растворителей, таких как кумол, о-ксилол, толуол, бензол и мезитилен. Эксперименты показали, что о-ксилол и мезитилен обеспечивают получение АНПС

с показателями, аналогичными показателям наиболее востребованных коммерческих алифатических нефтеполимерных смол. Также показано, что температура размягчения АНПС незначительно зависит от природы использованных растворителей и находится в диапазоне 82-96°C. Учитывая, что мезитилен в России не производится, для дальнейших исследований был выбран о-ксилол.

Влияние концентрации комплекса Густавсона на конверсию нефтяной фракции С<sub>5</sub> изучался при температуре 40°C, времени контакта 100 минут и влажности смеси пипериленового сырья и о-ксилола 100 ppm. Эксперименты показали (рисунок 8), что при содержании комплекса Густавсона в реакционной смеси в количестве более 0,8% масс при времени контакта 100 минут конверсия исходного сырья превышает 90%.

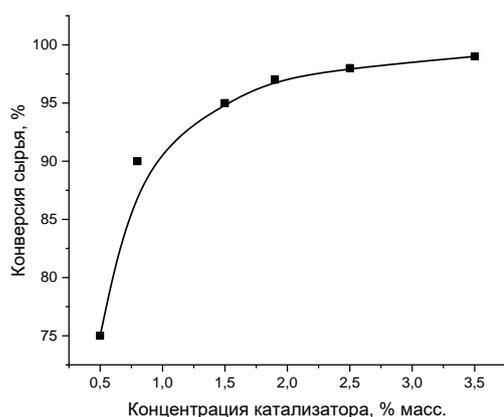


Рисунок 8 - Конверсия пипериленового сырья в зависимости от концентрации комплекса Густавсона в реакционной массе

Повышение концентрации каталитического комплекса естественно приводит к увеличению скорости реакции олигомеризации, хотя эффект увеличения не очень значительный за счет снижения действующих концентраций пиперилена. Естественно, что проведение процесса при большем времени контакта позволяет достичь практически полной конверсии пипериленового сырья без использования повышенных количеств катализатора. Во всем изученном интервале концентраций комплекса температура размягчения АНПС составляла 80-95°C, при этом высокие концентрации катализатора дают смолы с более низкой молекулярной массой ( $M_w$  - 1800;  $M_n$  - 720), а низкие концентрации катализатора – с более высокой молекулярной массой ( $M_w$  - 3500;  $M_n$  - 1070).

Проведенные исследования позволили определить оптимальные условия процесса получения АНПС: влажность сырья не более 100 ppm, температура 35°C, концентрация катализатора 2% и время контакта реакционной массы не менее 90 мин. Экономически доступным и подходящим для получения смол с низкой полидисперсностью является растворитель – о-ксилол, с концентрация 50% масс. в реакционной массе.

В пятой главе приведена принципиальная технологическая схема процесса получения АНПС с использованием катализатора Густавсона, дано ее описание с указанием основных параметров процессов, протекающих на различных стадиях, рассчитан материальный баланс производства мощностью 2000 тонн в год, определены расходные коэффициенты сырья и материалов, нормы образования отходов производства.

На рисунке 9 приведена блок-схема производства АНПС, включающая 4 основные стадии: стадию приготовления катализатора – комплекса Густавсона; стадию каталитической полимеризации пипериленового сырья; стадию дезактивации катализатора; и стадию выделения АНПС.

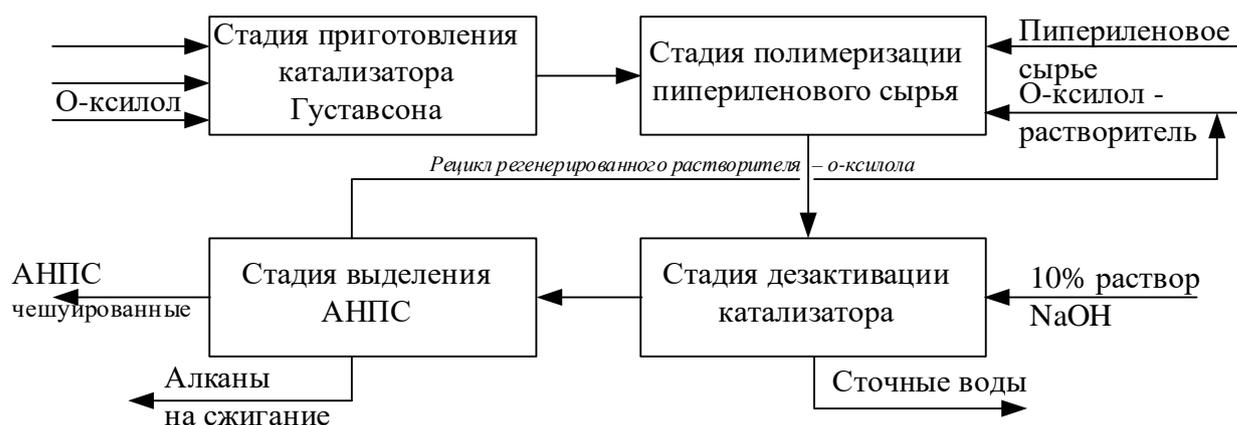


Рисунок 9 - Блок-схема производства алифатических нефтеполимерных смол

В таблице 1 приведены расходные коэффициенты сырья (кг на 1 тонну товарной АНПС), а в таблице 2 - нормы образования отходов (кг на 1 тонну товарной АНПС).

Таблица 1 - Расходные коэффициенты сырья (на 1 тонну товарной АНПС)

Наименование сырья и материала	Расходный коэффициент, кг/т
Фракция С5 негидрированная	1066,5
О-ксилол	1066,5
Комплекс Густавсона	42,66
Гидроксид натрия	24,09

Таблица 2 - Нормы образования отходов (на 1 тонну товарной АНПС)

Отходы производства	Норма образования, кг/т
Сточные воды	265,16
Алканы на сжигание	46,19

### Заключение

В ходе исследований нового, технологически-эффективного способа получения АНПС были изучены 3 способа полимеризации пипериленсодержащего сырья: термический, инициированный и каталитический. Определено, что твердую коммерчески выгодную смолу возможно получить только с помощью каталитического процесса полимеризации. Были определены оптимальные условия проведения реакции, на их основании предложена принципиальная технологическая схема процесса получения АНПС. Дальнейшим ходом развития темы промышленного производства создания алифатических нефтеполимерных смол – создание на основе разработанной технологической схемы модельной пусковой установки для отработки заявленных в данной работе методик.

Полученные в ходе работы данные будут использованы для разработки исходных данных для проектирования промышленного производства АНПС.

### Выводы:

1. Исследованы процессы термической полимеризации пипериленового сырья с целью получения алифатических нефтеполимерных смол С<sub>5</sub>. Показано, что термическая полимеризация протекает с выходом алифатических нефтеполимерных смол С<sub>5</sub> 20-30% лишь в интервале температур 240-280°С и давлении около 15 МПа;

при практически полной конверсии пипериленового сырья в димеры пиперилена. Основным продуктом процесса является смесь димеров пиперилена. При повышении температуры процесса до 320°C наблюдается интенсивное разложение продуктов реакции с образованием легких алканов и алкенов. АНПС, полученные при термической олигомеризации имеют светло-желтый цвет, что соответствует значениям 1-3 шкале Гарднера. Они представляют собой жидкие вязкие вещества, обладающие хорошей адгезией, и могут найти применение в клеях, красках, в смесях с различными полимерами в качестве пластификаторов и др.

2. Исследован процесс инициированной *ди-трет*-бутилпероксидом полимеризации пипериленовой фракции C<sub>5</sub> в интервале температур 110-170°C и давлений 0,3-1,7 МПа. Определены энергии активации реакции разложения инициатора (151 кДж/моль) и реакции расщепления пиперилена (57 кДж/моль). Показано, что с ростом концентрации инициатора уменьшается молекулярная масса смолы. Полидисперсность смолы мало зависит от концентрации инициатора и находится в пределах 2,6 – 3,1. Не зависит от количества введенного инициатора и цветность получаемой смолы: цветность по шкале Гарднера составляла 1 – 2. Независимо от концентрации инициатора в реакционной массе в результате процесса олигомеризации пипериленовой фракции были получены только жидкие алифатические нефтеполимерные смолы, которые могут найти применение в производстве клеев, компаундов, красок и т.п.

3. Исследован процесс каталитической полимеризации пипериленовой фракции C<sub>5</sub>. Определен оптимальный состав каталитического комплекса Густавсона, по формуле AlCl<sub>3</sub> : HCl : о-ксилол в мольном соотношении 2:1:2 соответственно. Определено влияние ароматических растворителей на свойства АНПС. Наилучшие показатели были получены с использованием о-ксилола и мезителена. Определены оптимальные параметры синтеза и их влияние на свойства получающихся смол. Показано влияние концентрации влаги в реакционной смеси на свойства АНПС. Оптимальной влажностью будет концентрация менее 100 ppm.

4. На основании проведенных экспериментов определен оптимальный способ получения АНПС – каталитический. Определены оптимальные условия протекания процесса и предложен маршрут каталитической полимеризации.

5. На основании найденных оптимальных параметров процесса каталитической полимеризации предложена принципиальная технологическая схема процесса получения алифатических нефтеполимерных смол, рассчитан материальный баланс, расходные коэффициенты по сырью и нормы образования отходов на одну тонну готовой смолы.

#### **Список работ, опубликованных автором.**

##### **Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных:**

1. Мельчаков И.С., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н., Максимов А.Л. Термический синтез алифатических нефтеполимерных смол // Журнал прикладной химии. 2022. Т. 95 Вып. 10. С. 1303-1311. DOI: 10.31857/S0044461822100097 (Scopus).

##### **Публикации в рецензируемых изданиях:**

1. Мельчаков И.С., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н., Максимов А.Л. Инициированный синтез алифатических нефтеполимерных смол // Химическая промышленность сегодня. 2023. № 4. С. 21-29.
2. Мельчаков И.С., Занавескин Л.Н., Максимов А.Л. Каталитический синтез алифатических нефтеполимерных смол // Химическая промышленность сегодня. 2024. № 3. С. 49-56.

##### **Публичные доклады на всероссийских и международных научных мероприятиях (конференциях, съездах, симпозиумах, конгрессах):**

1. Мельчаков И.С., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н., Максимов А.Л. Переработка пипериленового сырья в алифатическую нефтеполимерную смолу // Всероссийская конференция «Актуальные проблемы и направления развития технологий органического и неорганического синтеза в условиях импортозамещения»: тезисы докладов (Стерлитамак, 17-19 мая 2022). – Стерлитамак, 2022. – С.2.
2. Мельчаков И.С., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н. Получение алифатической нефтеполимерной смолы методом термической олигомеризации пиролизной фракции C5 // Международная конференция «Science and technology research 2022»: тезисы докладов (Петрозаводск, 19 апреля 2022). – Петрозаводск, 2022. – С. 179-186.
3. Мельчаков И.С., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н., Максимов А.Л. Получение алифатических нефтеполимерных смол различными способами // Всероссийская

- конференция «Высокие технологии и инновации в науке»: тезисы докладов (Санкт-Петербург, 16 ноября 2022). – Санкт-Петербург, 2022. – С. 62-67.
4. Мельчаков И.С., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н. Инициированный синтез алифатических нефтеполимерных смол // IX Всероссийская конференция, посвященная 55-летию Чувашского государственного университета имени И.Н. Ульянова, «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды»: тезисы докладов (Чебоксары, 1-2 декабря 2022). – Чебоксары, 2022. – С. 217-218.
  5. Ратников А.К., Крижановский И.Н., Темников М.Н., Франк И.В., Мельчаков И.С., Ковалев А.О., Музафаров А.М. Модификация нефтеполимерных смол с помощью гидротииолирования и гидросилилирования // XV Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез. Свойства. Применение» (Москва, 31 октября – 2 ноября 2022). – Москва, 2022. – С. 51.
  6. Мельчаков И.С., Дмитриев Г.С., Занавескин Л.Н. Получение алифатических нефтеполимерных смол с использованием инициатора ди-трет-бутил пероксида // Международная научно-практическая конференция «New science research»: тезисы докладов (Петрозаводск, 22 мая 2023). – Петрозаводск, 2023. – С. 244-250.
  7. Мельчаков И.С., Дмитриев Г.С., Пенкин, А.С., Занавескин Л.Н., Максимов А.Л. Влияние растворителей на синтез и свойства алифатических нефтеполимерных смол // II Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии»: тезисы докладов (Пермь, 21-24 ноября 2023). –Пермь, 2023. – С. 74.
  8. Ратников А.К., Крижановский И.Н., Темников М.Н., Мельчаков И.С., Ковалев А.О., Музафаров А.М. Модификация нефтеполимерных смол с помощью реакции гидротииолирования // X Бакеевская Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные композиты» (Тула, 8-12 октября 2023). – Тула, 2023. – С. 114.
  9. Мельчаков И.С. Дмитриев Г.С. Занавескин Л.Н. Синтез алифатических нефтеполимерных смол C5 // Юбилейная научная конференция ИНХС РАН, посвященная 90-летию Института и 300-летию Российской академии наук: тезисы докладов (Москва, 8-12 апреля 2024). – Москва, 2024. С. 87.